

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 32 46 604 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 32 46 604.8  
㉑ Anmeldetag: 16. 12. 82  
㉒ Offenlegungstag: 20. 6. 84

⑤ Int. Cl. 3:  
**C 04 B 31/02**

C 04 B 15/02  
C 04 B 19/04  
C 04 B 31/30  
C 04 B 41/30  
C 04 B 43/00  
E 04 C 2/02

DE 32 46 604 A 1

㉗ Anmelder:  
Dynamit Nobel AG, 5210 Troisdorf, DE

㉘ Erfinder:  
Zoehe, Günter, Dipl.-Chem. Dr., 5300 Bonn, DE

Behördeneigentum

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Härtbare wasserhaltige Formmassen auf Basis von anorganischen Bestandteilen, daraus hergestellte Formkörper und Verfahren zur Herstellung der Formmasse

Formkörper von hoher Biegebruchfestigkeit auf der Basis von Alkalisilikaten können durch Gießen bzw. Pressen und Härtung durch Erwärmen aus wasserhaltigen Formmassen, welche aus amorpher dispers-pulverförmiger wasserhaltiger Kieselsäure, Alkalisilikat-Lösungen, gegebenenfalls Alkalihydroxid oder dessen wäßrigen Lösungen und gegebenenfalls Füllstoffen durch Vermischen unter Rühren entstehen, hergestellt werden.

DE 32 46 604 A 1

ORIGINAL INSPECTED

Troisdorf, den 20.10.1982  
OZ: 82073 (4200) Dr. La/Ce

1 Patentansprüche:

1. Härtbare wasserhaltige Formmassen aus anorganischen Be-  
standteilen in fließfähiger oder pressbarer Verteilung  
mit gegebenenfalls enthaltenen Anteilen von Füllstoffen,  
dadurch gekennzeichnet, daß die  
Formmasse  
1,3 bis 7,5 Gew.-Teile ungelöstes  $\text{SiO}_2$  und  
0,7 bis 2,5 Gew.-Teile  $\text{K}_2\text{O}$  bzw. 0,55 bis 1,5 Gew.-Teile  
 $\text{Na}_2\text{O}$  je Gew.-Teile gelöstes  $\text{SiO}_2$ ,  
Wassergehalte bis zum Erreichen der Fließfähigkeit bzw.  
Preßbarkeit und gegebenenfalls  
Füllstoffgehalte bis zur Grenze der Fließfähigkeit ent-  
halten und  
ungelöstes  $\text{SiO}_2$  aus einer amorphen dispers-pulverförmigen  
wasserhaltigen Kieselsäure,  $\text{K}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Na}_2\text{O}$  aus Alkali-  
hydroxid, dessen wässriger Lösung und/oder einer wässri-  
gen Lösung von Alkalisilikaten und gelöstes  $\text{SiO}_2$  aus  
einer wässrigen Lösung von Alkalisilikaten stammt.
202. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
im Falle der Verwendung von wässriger Lösung von Alkali-  
silikaten diese ganz oder teilweise durch Auflösen von  
amorpher dispers-pulverförmiger wasserhaltiger Kiesel-  
säure in Alkalihydroxiden oder deren wässrigen Lösungen  
hergestellt werden.
3. Verfahren zur Herstellung von Formmassen nach den An-  
sprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine  
fließfähige oder pressbare Masse mit Gehalten von 1,3  
bis 7,5 Gew.-Teilen ungelöstem  $\text{SiO}_2$  und 0,7 bis 2,5 Gew.-  
Teilen  $\text{K}_2\text{O}$  bzw. 0,55 bis 1,5 Gew.-Teilen  $\text{Na}_2\text{O}$  je 1 Gew.-  
Teil gelöstes  $\text{SiO}_2$ , sowie gegebenenfalls Füllstoffen,  
durch  
a) Einmischung von amorpher wasserhaltiger Kieselsäure  
in wässrige Alkalisilikat-Lösung, die gegebenenfalls

- 2 -

- 1 mit festem oder gelöstem Alkalihydroxid versehen wird  
oder
- b) Auflösen von amorpher wasserhaltiger Kieselsäure in  
wässriger Alkalihydroxid-Lösung zu wässriger Alkali-  
5 silikat-Lösung und Zugabe weiterer Mengen von amorpher  
wasserhaltiger Kieselsäure als ungelöste  $\text{SiO}_2$  oder  
c) Vermischen der gesamten Menge von amorpher wasserhal-  
tiger Kieselsäure mit Alkalihydroxid oder dessen  
wässriger Lösung und Reaktion des zu lösenden Anteils  
10 der Kieselsäure zu Alkalisilikat-Lösung  
hergestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß  
durch Auflösen von amorpher wasserhaltiger Kieselsäure  
15 in Alkalihydroxid oder dessen Lösungen eine Alkalisilikat-  
Lösung vor der Zufügung der weiteren Komponenten der  
Formmasse hergestellt wird.
5. Formkörper, hergestellt durch Gießen oder Pressen in  
20 Formen aus Formmassen entsprechend einem der Ansprüche  
1 bis 4 und Härten bei 50 bis 200 °C.
6. Formkörper nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß  
eine Anhärtung bei 50 bis 150 °C, nach Erreichen der er-  
25 forderlichen Festigkeit eine Ausformung und darauf eine  
Aushärtung bei 80 bis 200 °C erfolgt.

30

35

15.10.82

3246604

3.

1

- 1 -

Troisdorf, den 20.10.1982  
OZ:82073 (4200 ) Dr.La/Ce

DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

5

Troisdorf, Bez. Köln

Härtbare wasserhaltige Formmassen auf Basis von anorganischen Bestandteilen, daraus hergestellte Formkörper und Verfahren zur Herstellung der Formmasse

10

Die Erfindung betrifft fließfähige bzw. preßbare wasserhaltige Formmassen auf Basis von alkalihaltigen anorganischen Bestandteilen, welche durch Gießen oder Pressen in Formen und Erwärmen Formkörper bilden, sowie das Verfahren zur Herstellung solcher Formmassen und die daraus herstellbaren Formkörper.

Es ist bekannt, fließfähige wasserhaltige Formmassen auf synthetischem Wege aus anorganischen Stoffen herzustellen und durch Härten in der Wärme hieraus Formkörper zu bilden, wobei als wesentliche Bestandteile Alkalilaugen, Alkaliwasserglas-Lösungen, Metakaolin sowie gegebenenfalls bestimmte Füllstoffe verwendet werden (französische Patentanmeldungen 79.22041 und 80.18970).

25

- 2/- 4

1 Hierbei müssen ganz bestimmte Molverhältnisse von  $\text{SiO}_2$ ,  
von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , der Alkalihydroxide und des Wassers eingehalten  
werden, wobei Alkalilaugen und Alkaliwasserglas als Härter  
für eine Mischung aus Metakaolin, Alkaliwasserglas und  
5 Füllstoffen dienen. Nach diesem Stand der Technik spielt  
der sogenannte Metakaolin d.h. ein reaktionsfähiges Alumi-  
niumsilikat der ungefähren Summenformel  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ , das  
durch Erhitzen von Kaolinit auf ca.  $800^\circ\text{C}$  erhalten wird,  
eine besondere Rolle als aktive Komponente zur Bildung eines  
10 "polymeren" Alumosilikat-Gerüsts. Metakaolin ist auch der  
einzige feste Bestandteil, abgesehen von ggf. anwesenden  
Füllstoffen, sowie die einzige Quelle für den Gehalt an  
Aluminiumoxid. Die entstandenen Formkörper nach dem Stand  
der Technik weisen eine besondere dreidimensionale Struktur  
15 auf Basis von Alkali-Alumosilikaten auf.

Diese Formmassen nach dem Stand der Technik erfordern nach  
dem Vermischen der Ausgangsstoffe eine erhebliche Reifezeit  
d.h. eine Wartezeit, bis das Formgießen und die Bildung des  
Formkörpers durch Erwärmen vorgenommen werden kann. Erst  
20 nach dem Reifen können diese Formmassen gegossen werden und  
bilden dann durch Erwärmen einen festen Formkörper aus.

Diese Formkörper müssen im Regelfall als Füllstoff Glimmer-  
pulver enthalten, um Ribildung und Schwindung zu vermeiden.  
Nachteilig ist weiterhin, daß nur Metakaolin von ganz be-  
25 stimmter Herkunft, der offenbar einer ganz bestimmten Tempe-  
raturbehandlung ausgesetzt war, die Herstellung der fließ-  
fähigen Formmasse und eine solche Herstellung der Form-  
körper gestattet.

Zudem entstehen nur dann geeignete fließfähige Formmassen,  
30 wenn bei der Vermischung der Ausgangsstoffe eine bestimmte  
Reihenfolge der Zugabe eingehalten wird.

Es bestand daher die Aufgabe, teure und schwer beschaffbare  
Ausgangsstoffe zu vermeiden, die Beschränkung der Vermisch-  
35 barkeit der Bestandteile zu beseitigen, nach Möglichkeit

- 3-5 -

1 den teuren Glimmer als Füllstoff zu ersetzen, sowie leichter  
verarbeitbare Formmassen und verbesserte Formkörper herzu-  
stellen.

Es wurde gefunden, daß diese Ziele durch Verwendung einer  
5 vergleichsweise geringen Anzahl von einfach beschaffbaren  
Rohstoffen erreichbar sind.

Gegenstand der Erfindung ist eine  
härtbare wasserhaltige Formmasse aus anorganischen Bestand-  
10 teilen in fließfähiger oder pressbarer Verteilung mit ge-  
gebenenfalls enthaltenen Anteilen von Füllstoffen, dadurch  
gekennzeichnet, daß die Formmasse

1,3 bis 75 Gew.-Teile ungelöstes  $\text{SiO}_2$  und

0,7 bis 2,5 Gew.-Teile  $\text{K}_2\text{O}$  bzw. 0,55 bis 1,5 Gew.-Teile

15  $\text{Na}_2\text{O}$  je Gew.-Teile gelöstes  $\text{SiO}_2$ ,

Wassergehalte bis zum Erreichen der Fließfähigkeit bzw.  
Preßbarkeit und gegebenenfalls

Füllstoffgehalte bis zur Grenze der Fließfähigkeit ent-  
halten und

20 ungelöstes  $\text{SiO}_2$  aus einer amorphen dispers-pulverförmigen  
wasserhaltigen Kieselsäure,  $\text{K}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Na}_2\text{O}$  aus Alkalihydro-  
xid, dessen wässriger Lösung und/oder einer wässrigen Lö-  
sung von Alkalisilikaten und gelöstes  $\text{SiO}_2$  aus einer wässri-  
gen Lösung von Alkalisilikaten stammt.

25

Erfindungsgemäß wird folglich in überraschender Weise die  
Verwendung von Metakaolin und der Gehalt von Alkali-Alumosili-  
kat als strukturbildender Bestandteil des anorganischen  
Polymergerüstes vermieden.

30 Das besagt andererseits, daß nach der vorliegenden Erfin-  
dung Aluminiumoxid als inerter Stoff, beispielsweise als  
inerter Nebenbestandteil der Reaktionskomponenten enthalten  
sein kann.

Einziger fester Bestandteil der Formmasse ist erfindungs-  
35 gemäß die amorphe dispers-pulverförmige wasserhaltige

- 4 - 6.

1 Kieseisäure, abgesehen von im Regelfalle enthaltenen Füllstoffen.

Die steinbildenden Komponenten der erfindungsgemäßen Formmassen und der daraus hergestellten Formkörper haben als 5 strukturbildenden anorganischen Polymerbestandteil offensichtlich ein Gerüst aus ausschließlich Silikat, wobei ein gelöster Silikat-Anteil aus Alkaliwasserglas und ein ungelöster Silikat-Anteil aus amorpher Kieseisäure stammt und der Alkalioxid-Gehalt der Komponenten an der Bildung des 10 Silikats teilnimmt. Soweit die Füllstoffe Silikate, Quarz oder Sand sind oder enthalten, nehmen diese Bestandteile offensichtlich nicht an der Bildung des anorganischen polymeren Strukturgerüsts teil.

Im gehärteten Formkörper wird ein wasserunlösliches Silikat, 15 offenbar ein Alkali-Polysilikat gebildet, das als strukturbildender Bestandteil die Füllstoffe umgibt, wobei der durch Erwärmen gehärtete steinartige Formkörper nach weiterem Trocknen praktisch frei von ungebundenem Wasser ist.

Zwar war aus der US-PS 1 587 057 bekannt, geschmolzene 20 Kieseisäure (silica) oder Quarz von stückiger Form zu mahlen und mit Lösungen von Alkalisilikat zu einer Paste anzurühren, die beim Stehenlassen oder Erwärmen zu Formkörpern erstarrt, worauf durch anschließende zeitraubende Behandlung mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure aus 25 den gebildeten Silikaten Kieseisäure in Freiheit gesetzt wird und der Überschuß von Chlorwasserstoffsäure durch wiederum zeitraubende Behandlung mit fließendem Wasser beseitigt oder mit Ammoniumhydroxidlösung neutralisiert wird, worauf erneut getrocknet werden muß.

30 Die vorliegende Erfindung hebt sich hiervon durch Verwendung von disperser und pulverförmiger wasserhaltiger Kieseisäure in amorpher Form ab sowie durch ein einfaches Herstellverfahren der Formkörper und ein Fehlen der zeitraubenden Nachbehandlung.

35

- 5 - 7.

1 Es soll verstanden werden, daß erfindungsgemäß die Mengen  
der reaktiven d.h. steinbildenden Bestandteile mit ihren  
Gehalten von gelöstem  $\text{SiO}_2$ , ungelöstem  $\text{SiO}_2$  sowie Alkali-  
oxid und andererseits die Menge der nicht reaktiven Füll-  
5 stoffe nur durch die Fähigkeit begrenzt ist, aus der wasser-  
haltigen gießbaren oder preßbaren Formmasse durch Erwärmen  
zu einem steinartigen Formkörper zu härten. Im Regelfalle  
sollen jedoch in den erfindungsgemäßen Formmassen 1,3 bis  
75 Gew.-Teile, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-Teile  $\text{SiO}_2$  in unge-  
10 löster Form und 0,7 bis 2,5 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis  
2 Gew.-Teile  $\text{K}_2\text{O}$  oder die hierzu äquivalenten Mengen 0,55  
bis 1,5, vorzugsweise 0,65 bis 1,3 Gew.-Teile  $\text{Na}_2\text{O}$  oder  
sowohl  $\text{K}_2\text{O}$  als auch  $\text{Na}_2\text{O}$  in entsprechenden äquivalenten  
Anteilen je Gewichtsteil gelöstes  $\text{SiO}_2$  aus Alkalisilikat-  
15 Lösungen bzw. aus Alkalihydroxid oder dessen Lösungen ent-  
halten sein. Soweit neben  $\text{K}_2\text{O}$  auch  $\text{Na}_2\text{O}$  vorhanden ist, soll  
die Gesamtmenge der Alkalien entsprechend ihren Äquivalent-  
mengen den für  $\text{K}_2\text{O}$  genannten Gewichtsteilen entsprechen.  
Das ungelöste  $\text{SiO}_2$  stammt aus amorpher, dispers-pulverför-  
20 miger wasserhaltiger Kieselsäure, welche beispielsweise  
durch Fällung erhältlich ist.  
Der Anteil von  $\text{K}_2\text{O}$  und/oder  $\text{Na}_2\text{O}$  kann aus Alkalisilikat-  
Lösungen, welche gewöhnlich als Alkaliwasserglas bezeichnet  
werden, oder ganz bzw. teilweise aus festem Kaliumhydroxid  
25 und/oder Natriumhydroxid oder deren Lösungen stammen.  
Nach einem weiteren erfindungsgemäßen Verfahrensweg des  
Herstellverfahrens kann das Alkaliwasserglas durch Auflösen  
der amorphen dispers-pulverförmigen wasserhaltigen Kiesel-  
säure in oder mit Alkalihydroxid oder dessen wässrigen  
30 Lösungen ganz oder teilweise erhalten werden, wobei der un-  
gelöste Anteil an  $\text{SiO}_2$  jedenfalls als amorphe dispers-  
pulverförmige wasserhaltige Kieselsäure zuzusetzen ist.  
Der Wassergehalt der Formmassen, welcher aus dem Wasserge-  
halt bzw. der Feuchte der amorphen dispers-pulverförmigen  
35 wasserhaltigen Kieselsäure, dem Wassergehalt der Alkali-



- 8 -

1silikat-Lösung sowie gegebenenfalls bei Verwendung von  
Alkalihydroxid-Lösungen aus diesem stammt, wird empirisch  
bestimmt und soll nicht höher sein als die Fließfähigkeit  
der Formmasse bzw. die unter Druck erfolgende Verpressung  
5von preßfähigen Formmassen erfordert, wobei auch gegebenen-  
falls vorhandene inerte Füllstoffe bezüglich der Fließfähig-  
keit zu berücksichtigen sind. Im allgemeinen wird der  
Wassergehalt 20 bis 65 Gew.-% Wasser, bezogen auf die akti-  
ven d.h. steinbildenden Bestandteile, d.h. ohne Berück-  
10sichtigung der Füllstoffe betragen, wobei Wassergehalte von  
26 bis 58 Gew.-% bevorzugt sind. Die Untergrenze und die  
Obergrenze des Wassergehalts ist durch die Härtebarkeit zu  
steinartigen Formkörpern sowie die Verpreßbarkeit gegeben.  
Größere als notwendige Wassergehalte vermindern die Wirt-  
15schaftlichkeit.

Das in der Formmasse und den Formkörpern enthaltene Alkali  
kann auf einen Gehalt an  $K_2O$  oder  $Na_2O$  oder beiden Alkali-  
oxiden basieren.  $K_2O$  ist als alleiniger oder überwiegender  
Bestandteil bevorzugt, obgleich auch der Alkaligehalt voll-  
20ständig aus  $Na_2O$  bestehen kann, wobei jedoch eine längere  
Härtezeit und schlechtere physikalische Eigenschaften der  
hergestellten Formkörper auftreten können.

Als wässrige Lösungen von Alkalisilikaten sind bevorzugt  
die bekannten stark alkalischen wässrigen Lösungen von  
25Alkaliwasserglas d.h. von im Schmelzfluß erstarrten glasi-  
gen wasserlöslichen Alkalisilikaten, welche durch Zusammen-  
schmelzen von Quarzsand und Alkalicarbonaten bzw. -hydroxi-  
den in stark wechselnden Mengen von  $SiO_2$  und Alkalioxid  
erhalten werden. Bei Molverhältnissen von 1,5 bis 5 Mol  
30 $SiO_2$ , vorzugsweise 2 bis 4 Mol  $SiO_2$ , je Mol Alkalioxid sind  
bei Wasserglaslösungen 28 bis 43 Gew.-%ige, bei Natron-  
wasserglaslösungen bis 60 Gew.-%ige wässrige Lösungen üb-  
lich, wobei die wasserärmeren Lösungen bevorzugt sind.  
Im Sinne der vorliegenden Erfindung kann eine wässrige  
35Lösung von Alkalisilikat auch durch Auflösen der amorphen,

- 7-9.

- 1 dispers-pulverförmigen wasserhaltigen Kieselsäure in Alkalihydroxid-Lösungen oder gegebenenfalls durch Zugabe von festem Alkalihydroxid unter Verflüssigung beim Rühren erhalten werden. Die amorphe Kieselsäure geht häufig in exothermer Reaktion in Lösung, so daß während der Herstellung einer solchen Alkalisilikat-Lösung erforderlichenfalls zu kühlen ist. Eine Filtration oder Reinigung ist trotz der häufig erheblichen Gehalte von Verunreinigungen der amorphen wasserhaltigen Kieselsäure für die Verwendung im
- 10 Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht erforderlich. So hergestellte Alkalisilikat-Lösungen weisen bei gleichem Alkali/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis vielfach nicht gleiche Fließfähigkeit bzw. Viskosität wie handelsmäßige Alkalisilikat-Lösungen von der Art des Wasserglases auf, vermutlich weil das
- 15 SiO<sub>2</sub> nicht als die gleiche Art oder Verteilung von Oligosilikaten vorliegt. In überraschender und vorteilhafter Weise hat die so hergestellte Alkalisilikat-Lösung trotz des Vorhandenseins von Verunreinigungen gute Eigenschaften als Bestandteil der steinbildenden Formmassen.
- 20 Die amorphe dispers-pulverförmige wasserhaltige Kieselsäure liegt als lagerfähiges und rieselfähiges Pulver oder weniger bevorzugt filterfeucht oder als breiiges Gel vor. Der Wassergehalt kann 20 bis 60 Gew.-% oder gegebenenfalls
- 25 100 Gew.-% analytisch als SiO<sub>2</sub> bestimmt wird, neben insbesondere kleineren Anteilen von Aluminiumoxid, Eisenoxid, Metallfluoriden, ggf. Ammoniumfluorid sowie Glühverlust. Solche amorphen dispers-pulverförmigen wasserhaltigen Kieselsäuren werden im allgemeinen durch Fällung aus wässrigen
- 30 Lösungen erhalten, beispielsweise bei der Gewinnung und Reinigung mineralischer Ausgangsstoffe der Aluminiumindustrie beispielsweise bei der Umsetzung von H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> zu Alkalifluoriden oder Kryolith oder auch aus anderweitig erhaltenen wässrigen Silikatlösungen. Bei diesen in zahlreichen
- 35 industriellen Prozessen abzutrennenden amorphen wasserhaltigen

- 8/-10.

1 Kieseisäuren kommt es nur darauf an, daß wasserhaltige Kieseisäure d.h. hydratisierte nichtoxidische Kieseisäure in amorpher, feinverteilter und zur Steinbildungsreaktion fähiger Form vorliegt.

5

Füllstoffe können in Mengen von bis zu 1000 g je 100 g der steinbildenden Komponenten in der Formmasse enthalten sein. In sehr vorteilhafter Weise sind erfindungsgemäß sehr vielfältige Füllstoffe, vorzugsweise anorganische Stoffe  
10 in gemahlener oder verteilter Form möglich, beispielsweise Gesteinsmehle, Basalte, Tone, Feldspäte, Glimmermehl, Glasmehl, Quarzsand oder Quarzmehl, Bauxitmehl, Tonerdehydrat, Abfälle der Tonerde-, Bauxit- oder Korundindustrie, Aschen, Schlacken, Fasermaterialien sowie weitere inerte nicht  
15 wasserlösliche mineralische sowie gegebenenfalls organische Materialien. Die Füllstoffe bilden mit den reaktionsfähigen steinbildenden Anteilen der Masse einen guten Verbund, sind aber im eigentlichen Sinne keine Reaktionspartner.

20 Überraschenderweise benötigen die Formmassen gemäß der Erfindung nach der Herstellung keine Reifezeit.

Durch Fehlen der Reifezeit ist unmittelbar nach der Herstellung der Formmasse und der Formgebung die Härtung zu  
25 Formkörpern durch Erwärmen möglich.

Die Formmassen sind bei genügenden Wassergehalten fließfähig und gießbar oder bei geringeren Wassergehalten unter Anwendung von Preßdruck formbar.

Bei fließfähigen Formmassen kann eine Anhärtung durch Er-  
30 wärmen in der Form erfolgen, bis eine genügende "Grünfestigkeit" erreicht ist, die das Entformen gestattet. Die Formmassen der Erfindung erlauben somit in vorteilhafter Weise eine Kostenersparnis durch frühzeitige Entformbarkeit, wobei sich eine Aushärtung in der Wärme bis zum Erreichen der  
35 jeweils besten

- 9 - 11.

1 physikalischen Eigenschaften anschließen kann. Die Aushärtung fließfähiger Formmassen in der Form ist ebenfalls möglich. Bei aus Preßmassen unter Druck hergestellten Preßkörpern kann stets die Härtung in wirtschaftlicher Weise nach der 5 Entformung erfolgen.

Die Temperatur der Härtungsvorgänge und die Härtungszeiten sind erheblich von der Zusammensetzung der Formmasse und gegebenenfalls von Art und Menge der Füllstoffe abhängig.

Die Härtungstemperaturen liegen jedoch höchstens bei 200 °C 10 und ermöglichen damit den Vorteil der Energieersparnis gegenüber zahlreichen traditionellen Erzeugnissen z.B. der Baukeramik.

Die Temperaturen der Härtung liegen allgemein bei 50 bis 200 °C. Soweit die Anhärtung in der Form erfolgt, sind 15 Temperaturen von 50 bis 150 °C, vorzugsweise 60 bis 90 °C erforderlich. Nach der Entformung kann sich gegebenenfalls eine weitere Härtung bei 80 bis 200 °C anschließen. Übliche Härtungszeiten liegen zwischen 0,3 und 5 Stunden.

Der erforderliche Preßdruck liegt bei der Verpressung je 20 nach Konsistenz der Formmassen im Bereich von 10 bis 500 bar.

Bei der Härtung erfolgt im Regelfalle kein Wasserverlust.

Die Trocknung erfolgt ohne Hilfe technischer Maßnahmen von 25 selbst bei der Lagerung an Luft.

Eine Einfärbung ist möglich und unterliegt wegen der geringen Temperatur bei der Härtung keinen Einschränkungen.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren 30 zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen nach dem Patentanspruch 3 sowie das Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus den erfindungsgemäßen Formmassen gemäß den

- 10 - 12.

1 Anspruch 5 und gegebenenfalls Anspruch 6.

Die Herstellung der Formmassen erfolgt durch Einrühren der festen Bestandteile in die flüssigen Bestandteile, wobei  
5 für gute Durchmischung mit Hilfe eines Rührers gegebenenfalls durch Kneten Sorge zu tragen ist. Erforderlichenfalls werden die festen Bestandteile in Pulverform in Portionen oder über längere Zeit zugegeben und homogen verteilt. Die Komponenten können in beliebiger Reihenfolge miteinander  
10 vermischt werden.

Die Formkörper erreichen durch die Härtung Biegebruchfestigkeiten im Bereich von 250 bis 350 kg/cm<sup>2</sup> oder gegebenenfalls mehr, d.h. Werte wie bisher nur durch  
15 die aufwendigen Prozesse bei der Herstellung keramischer Platten oder Klinker bzw. bei Schieferplatten erhältlich. Die Druckfestigkeit der Formkörper ist hoch.

Die Formkörper ermöglichen eine sehr gute Formtreue und geben jede Einzelheit der Form genau wieder, so daß auch  
20 sehr dünne Formkörper, vorgegebene Oberflächenstrukturen, Aussparungen und Hinterschneidungen maßgenau wiedergegeben werden.

Die Neigung zur Rißbildung und Formschrumpfung ist sehr gering, so daß besonders auch Formkörper von großen Dimensionen und großflächige flache Formkörper herstellbar  
25 sind.

Die Formkörper sind bohrbar und ermöglichen, soweit gewollt, eine nachträgliche Bearbeitung der Oberfläche durch z.B. Schleifen, Fräsen oder Polieren.  
30 Diese Eigenschaften ermöglichen die Verwendung der Formkörper für zahlreiche technische Verwendungszwecke die bisher hochoverhitzten z.B. keramischen Formkörpern vorbehalten sind. Eine weitere Verwendung ist als hochwertige Formkörper im Bereich des Hochbaus vorgesehen, beispielsweise als Platten für die Verkleidung und/oder den Aufbau  
35

- 17-13.

1 von Wänden oder für die Deckung von Dächern, z.B. in der Art von Platten, Klinkern, Bekleidungen o.ä., wobei im Gegensatz zu bekannten Materialien besonders durch die hohe Biegebruchfestigkeit auch dünne Formkörper von 5 größeren Abmessungen als bisher verwendbar sind, beispielsweise Verkleidungselemente von der Größe mehrerer Platten, Klinkern od. dgl.

In den Beispielen ist die Erfindung in Ausführungsbeispielen 10 len gezeigt und anhand dieser noch näher erläutert.

#### Beispiele:

In den folgenden Beispielen wurden für Gießmassen und Preßmassen die folgenden Ausgangsstoffe verwendet:

15

Kaliumsilikatlösung I (Kaliwasserglas):

26,6 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  14,5 Gew.-%  $\text{K}_2\text{O}$  und 58,9 Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}$

Kaliumsilikatlösung II (Kaliwasserglas):

2025,0 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  13,6 Gew.-%  $\text{K}_2\text{O}$  und 61,4 Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}$

Natriumsilikatlösung (Natronwasserglas):

29,2 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  8,8 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$  und 62,0 Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}$

25 wasserhaltige disperse Kieselsäuren:

|                         |        | I    | II   | III  | IV   |
|-------------------------|--------|------|------|------|------|
| $\text{SiO}_2$          | Gew.-% | 40,5 | 45,0 | 39,3 | 49,7 |
| $\text{H}_2\text{O}$    | "      | 54,1 | 50,1 | 56,5 | 45,0 |
| $\text{NH}_3$           | "      | 4,0  | 4,2  | -    | -    |
| $30\text{F}^-$          | "      | 1,0  | 0,6  | 1,7  | 2,7  |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | "      | -    | -    | 2,4  | 2,4  |
| andere                  | "      | 0,4  | 0,1  | 0,1  | 0,2  |

35

- 12/14.

1 Beispiele 1 bis 3 (Gießmassen)

Aus den folgenden Komponenten wurden gießfähige Formmassen hergestellt, indem das KOH im Alkaliwasserglas unter Rühren gelöst wurde, die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt wurde und mit einer trockenen Vormischung aus wasserhaltiger disperser Kieselsäure und den Füllstoffen intensiv mit einem Vibrationsrührer vermischt wurden. Die erhaltene krümelige Formmasse bildet unter Vibration eine gießfähige Masse, die unter Vibration in Formen gefüllt wurde.

- 10 Die mit der Gießmasse gefüllten Formen wurden bei 80 °C 2 Stunden durch Erwärmen angehärtet, wodurch eine "Grünfestigkeit" erreicht war, die die Entformung erlaubte. Darauf wurde bei 200 °C 1 Stunde ausgehärtet.

15 Beispiel

|  |            | 1   | 2   | 3    |
|--|------------|-----|-----|------|
| Kaliumsilikatlösung I                      | Gew.-Teile | 31  | 31  | -    |
| Kaliumsilikatlösung II                     | "          | -   | -   | 33,5 |
| KOH fest (84,8 Gew.-% g)                   | "          | 10  | 10  | 10   |
| wasserhaltige disperse Kieselsäure III     | "          | 61  | 61  | 61   |
| 20 Quarzsand Korngröße Ø 0,2 mm            | "          | 301 | -   | -    |
| Quarzmehl Korngröße unter 40 µm            | "          | 91  | 125 | 150  |
| Bauxit gemahlen                            | "          | -   | 5   | -    |
| Biegebruchfestigkeit (kg/cm <sup>2</sup> ) |            | 271 | 320 | 268  |

25

Die Biegebruchfestigkeit wurde nach der Aushärtung gemessen und steigt noch nach der Trocknung an der Luft.

Die Formkörper waren reißfrei, wiesen keine Schwindung auf und zeigten eine genaue Abbildung auch kleiner Einzelheiten

30ten der verwendeten Formen.

Beispiele 4 bis 6 (Preßmassen)

| Beispiel                    |            | 4  | 5  | 6  |
|-----------------------------|------------|----|----|----|
| Kaliumsilikatlösung I       | Gew.-Teile | 93 | 93 | 93 |
| 35 KOH fest (84,5 Gew.-% g) | "          | 30 | 30 | 30 |

- 15 - 15.

|    |  |            |     |     |     |
|----|--|------------|-----|-----|-----|
| 1  | wasserhaltige disperse Kieselsäure I       | Gew.-Teile | 4   | 5   | 6   |
|    |  |            | -   | 130 |     |
|    | wasserhaltige disperse Kieselsäure II      | "          | -   |     | 150 |
| 5  | wasserhaltige disperse Kieselsäure III     | "          | 91  |     |     |
|    | Glasmehl (Natronglas) 80 bis 150 $\mu$ m   | "          | 174 | -   | 100 |
|    | Glimmermehl Korngröße unter 0,2 mm         | "          | 300 | 400 | 50  |
|    | Tonerdehydrat                              | "          | 92  | -   | -   |
| 10 | Biegebruchfestigkeit (kg/cm <sup>2</sup> ) |            | 311 | 301 | 280 |

- Die Herstellung der Preßmasse erfolgte entsprechend den Angaben in den Beispielen 1 bis 3, wobei jedoch ein feuchtes Pulver entsteht, das nicht durch Vibration gießfähig wird.
- 15 Das Pulver wird in Formen gefüllt und unter 240 bar Druck zu 10 mm dicken Platten verpreßt. Die so gepreßten Platten werden ohne Härtung entformt und bei 100°C 10 Stunden gehärtet. Die Formkörper sind rißfrei und formtreu und können, gebohrt und mittels einer Trennscheibe
- 20 ohne Splintern der Ränder geschnitten werden.

### Beispiel 7

Herstellung von Kaliwasserglas

- Aus 567 g KOH (89,6 Gew.-% g), 346 g Wasser und 920 g einer
- 25 amorphen dispers-pulverförmigen wasserhaltigen Kieselsäure der genannten Zusammensetzung II wird durch Lösen der KOH in der angeführten Menge Wasser unter Selbsterwärmen und Zugabe der genannten Menge der Kieselsäure in Portionen in einer Stunde unter Rühren und Erwärmen auf 110 °C die
- 30 Kieselsäure zu 1,8 kg Kaliumsilikat-Lösung der Zusammensetzung 23,7 Gew.-% K<sub>2</sub>O, 23,2 Gew.-% SiO<sub>2</sub> und 52,8 Gew.-% H<sub>2</sub>O gelöst.

- Es entsteht eine etwas bräunliche, leicht getrübbte Lösung. Das so hergestellte Kaliwasserglas wird anstelle von handelsmäßigem Kaliwasserglas der Beispiele 1 bis 6 in den
- 35 Beispielen der steinbildenden Komponente eingesetzt:



- 14 - 16.

1 Beispiel 8

Analog Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß die Kaliumsilikatlösung I und das KOH fest durch 40 Gew.-Teile der Kaliumsilikatlösung aus Beispiel 7 ersetzt wurden.

5

Beispiel 9

Analog Beispiel 4 mit dem Unterschied, daß die Kaliumsilikatlösung I durch 100 Gew.-Teile des oben genannten Natronwasserglases ersetzt wurden und die Härtung bei 10 200 °C 7 Stunden erfolgte.

15

20

25

30

35

THIS PAGE BLANK (USPTO)  
THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)